

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公表特許公報 (A)

平2-504045

⑬ 公表 平成2年(1990)11月22日

⑭ Int. Cl.

C 23 C 4/12
4/04
F 16 C 33/14

識別記号

庁内整理番号

6686-4K
6686-4K
6814-3J審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門 (区分) 3 (4)

(全 10 頁)

⑯ 発明の名称 積層材料または積層加工物およびその製造方法

⑰ 特 願 平1-504056

⑱ 出 願 平1(1989)4月13日

⑲ 翻訳文提出日 平1(1989)12月22日

⑳ 国 際 出 願 PCT/DE89/00220

㉑ 国際公開番号 WO89/10423

㉒ 国際公開日 平1(1989)11月2日

優先権主張 ㉓ 1988年4月23日 ㉔ 西ドイツ(DE) ㉕ P3813804.2

⑳ 発 明 者 エンゲル・ウルリツヒ

ドイツ連邦共和国、デー-6208 バート、シュウアルバツハ、プレスラウエル・ストラーセ、2 アー

㉑ 出 願 人 グリコ・メタル・ウエルケ・デーレン・ウント・ロース・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、デー-6200 ウィースバーデン、シュテイル・ストラーセ、11

㉒ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 例えば固体分散層として少なくとも一種類の溶融可能な成分と、少なくとも固体の状態マトリックスの材料中に溶解しないかまたは存在する量より僅かしか溶解していない分散要素とを含有するマトリックスを含むかまたは、互いに溶解しないかまたは存在する量より僅かしか溶解しない成分の、摩擦学的目的に使用することができる他の混合物より成る、固体支持層の表面に取り付けた機能層、特に摩擦軸受層を持つ積層材料または積層加工物において、溶融可能なマトリックス成分および該マトリックス材料中に不溶であるかまたは存在する量より僅かな量しか溶解しない分散成分を含有する微細粉末から空気プラズマ溶射によって形成される機能層(12)をマトリックス(13)を持つ固体分散層として形成し、該マトリックス中に分散要素が、マトリックス材料に溶解しない成分より成る細かく分散分布した粒子(14)として分布しておりそしてこの機能層(12)が支持層の表面に直接的にまたは薄い接着層(22)を介して結合しており、その際支持層(11)が機能層(12)との境界領域(18)において約25μm〜約300μmの僅かな厚さで、調整された組織と一緒に形成されていることを特徴とする、上記積層材料または積層加工物。
2. 支持層(11)が金属より成りそして支持層(11)の金

属中に不溶であるかまたは存在する量より僅かしか溶解しない成分を含有しており、この成分が機能層(12)との境界領域(18)において、支持層(11)の残りの部分よりも実質的に細かい分布状態で支持層の金属中に導入されている請求項1に記載の積層材料または積層加工物。

3. 支持層が金属マトリックスおよび導入された溶融可能な分散成分を含有する分散合金で形成されており、その際分散成分が機能層(12)に対する支持層(11)の境界領域(18)に、分散合金のマトリックス中に微細分散分布状態で凍結されている請求項2に記載の積層材料または積層加工物。

4. 支持層(11)が40重量%まで、殊に15重量%〜30重量%の鉛含有量の調製されたまたは焼結された鉛膏糊より成る請求項3に記載の積層材料または積層加工物。

5. 機能層(11)が、マトリックスに少なくとも一種類の以下の金属成分:

アルミニウム、銅、亜鉛、

および以下の少なくとも一種類の分散成分:

鉛、錫、インジウム、ビスマス、モリブデン、二硫化モリブデン(特に金属で被覆されたもの)、窒化炭素、炭素(好ましくは金属、例えばニッケル、銅またはアルミニウムで被覆されたグラファイト粒子の状態)、摩擦学的目的で使用できる合

成樹脂、例えばポリエス、PTFE、PEK、PEEKを有する分散層として形成されている請求項1~4の何れか一つに記載の積層材料または積層加工物。

6. 機能層(12)が40HV~120 HV、殊に60HV~80 HVの硬度に調整されている請求項5に記載の積層材料または積層加工物。

7. 機能層がその中に含まれる金属成分、特に酸化物、例えば酸化アルミニウムの、プラズマ溶射の際に生じる化学的および/または擬似化学的化合物、即ちそれぞれの金属よりも硬いか、化学的および/または擬似化学的化合物の予め決められた割合を有している請求項1~6の何れか一つに記載の積層材料または積層加工物。

8. 機能層(12)中に約10 μ m~200 μ mの大きさの硬い粒子、即ち、TiC、WC、ガラス粉末、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃より成る群の内の少なくとも一種類より成る硬い粒子および/またはラーベス相(AB₂)、殊にHgCo₂タイプまたはHgZn₂、HgFe₂タイプをベースとする硬い粒子が導入されており、但し、A-原子とB-原子との半径比が

$$r_A/r_B = 1.225$$

である請求項1~7の何れか一つに記載の積層材料または積層加工物。

9. 支持層(11)と機能層(12)との間に、互いにおよび/または支持層(11)の金属成分とおよび/または機

アルミニウム/鉛またはアルミニウム/錫を溶射とする分散合金より成り、その際に機能層(12)が10 μ m~100 μ m、殊に15 μ m~50 μ mの厚さを有する請求項13に記載の積層材料または積層加工物。

15. 金属分散合金より成る機能層または摩擦学的目的のために用いることのできる他の組織を持つ機能層を空気プラズマ溶射によって溶射粉末材料から形成する、請求項1~14のいずれか一つに記載の積層材料または積層加工物を製造するに当たって、分散合金としてのまたは摩擦学的目的で使用できる他の組織を持つ機能層を空気プラズマ溶射で直接的に支持層の表面にまたは予め形成された薄い接着層の上に設け、その際にプラズマ溶射の間、被覆すべき表面からのプラズマ火炎の距離が、使用できる装置能力およびそれぞれの用いられる粉末材料の種類に対応させて、支持層の金属がその表面領域において約25 μ m~約300 μ mの深さでプラズマ火炎によって溶射するように調節しそしてこれを維持し、そしてプラズマ溶射の直後に冷却を、得射層および得射した支持層の領域において、支持層、接着層および生じる機能層並びにその反対側の結合層の収縮特性を考慮してなお許容される有効な10³ K/s~10⁴ K/s、殊に10³ K/s~5 \times 10³ K/sの高い冷却速度を用いて行うことを特徴とする、上記方法。

16. 機能層をプラズマ溶射によって粉末混合物から形

成層(12)の金属成分と反応反応する金属成分を含有する薄い接着層が設けられている請求項1~8の何れか一つに記載の積層材料または積層加工物。

10. 接着層が一種類以上の以下の成分を含有する:

モリブデン、ニッケル/アルミニウム、合金、ニッケル/アルミニド、ニッケル/クロム、合金、ニッケル/銅、合金、純粋アルミニウム、アルミニウム合金、例えばAlSi18

請求項9に記載の積層材料または積層加工物。

11. 接着層が、支持層(11)の機能層(12)を設ける側に空気プラズマ溶射によって緊密な層として設けられている請求項9または10に記載の積層材料または積層加工物。

12. 接着層が、支持層(11)の機能層(12)を設ける側に一つまたは複数の微細粒子層として粗い下地の種類の状態で焼結されている請求項9または10に記載の積層材料または積層加工物。

13. 支持層が三層摩擦輪受の中間層としてその一方の側、例えばスチール基体部(21)で基体の上に設けられておりそしてもう一方の側に滑動層または運転層として形成された機能層(12)を持つ請求項1~12の何れか一つに記載の積層材料または積層加工物。

14. 支持層(11)の中間層として形成された部分(17,27)が鉛膏銅、鉛膏銅または鉛膏銅より成りそして滑動層または運転層として形成された機能層(12)が

成し、該粉末混合物が溶射可能なマトリックス成分およびマトリックス中に分布すべき、該マトリックス材料に不溶のまたは存在する量より僅かな量しか溶解しない成分を含有する請求項16に記載の方法。

17. 機能層を、有機結合剤を用いてまたは用いずに凝集した粉末(マイクロペレット)から空気プラズマ溶射によって形成し、該凝集した粉末が溶射可能なマトリックス成分およびマトリックス材料中に不溶であるかまたは存在する量より僅かしか溶解しない成分を含有している請求項15または16に記載の方法。

18. 粉末混合物または粉末凝集物が被覆された粒子を含有する請求項16または17に記載の方法。

19. プラズマ火炎に異なる種類の粉末の場合によって別々の場所に供給する請求項15~18の何れか一つに記載の方法。

20. 機能層を、以下の少なくとも一種類の金属成分より成るマトリックス:

アルミニウム、銅、亜鉛、銀

と少なくとも一種類の以下の成分の分散要素:

鉛、錫、インジウム、ビスマス、ニッケル、銅、マンガソ、珪素、炭素(好ましくは金属、例えばニッケル、銅またはアルミニウムで被覆されたグラファイト粒子の状態)、二硫化モリブデン(特に金属で被覆されたもの)、窒化珪素、合成樹脂、例えばポリエス、PTFE、PEK、PEEK

とよ成る分散合金から、分散合金、殊に鉛青銅、錫青銅または鉛錫青銅によって形成される支持層の上に空気プラズマ溶射によって設けそしてその際に冷却を $10^3 \text{ K/s} \sim 5 \times 10^4 \text{ K/s}$ の冷却速度で行う請求項15~19の何れか一つに記載の方法。

21. 硬い酸化物粒子および/または窒化物粒子を形成し、成分を含有する、機能層のプラズマ溶射のための粉末材料を用いる場合には、プラズマ溶射の際に保持される物質およびプラズマガスの組成を、上記成分と雰囲気空気との化学反応の、予め決められた範囲に合わせることができると請求項15~20の何れか一つに記載の方法。

22. 機能層のためのプラズマ溶射のために、ガス状反応物を生じる成分と一緒に硬い化学化合物を含む粉末材料を使用する場合に、プラズマ火炎を生じるのに用いたプロセスガスにかかるガス状反応物質を、プラズマ溶射の際に維持される物質に相応する予め決められた量を投入する請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

23. 機能層のプラズマ溶射に用いる粉末材料に $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、殊に $20 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の大きさの細かい硬い粒子を機能層のために準備された量で投入する請求項15~20のいずれか一つに記載の方法。

24. 以下の群の硬い粒子:

TiC、WC、SiC、ガラス粉末、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、

ケル/クロム合金、ニッケル/銅合金、純粋アルミニウム、アルミニウム合金、例えばAlSi8
請求項28に記載の方法。

30. 支持層を持つ帯状物を約 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の僅かな深さで支持層の溶融下に空気プラズマ溶射によって機能層にて連続的に被覆しそしてこの溶射の間に冷却ロールとの有効な熱伝導的接触状態を維持する請求項15~29のいずれか一つに記載の方法。

31. 支持層を持つ帯状物を空気プラズマ溶射によって約 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の僅かな深さで支持層を溶融しながら機能層で連続的に被覆しそして被覆の際にその非被覆側を冷却ケースの上に通し、その冷却ケースの中に板状および/またはガス状の冷却媒体が帯状物の未被覆面に送られる請求項15~29のいずれか一つに記載の方法。

32. 追加的にガス状冷却媒体を新たに形成された機能層の上に供給する請求項30または31に記載の方法。

を機能層のプラズマ溶射のための粉末材料に混入物として用いる請求項23に記載の方法。

25. ラーベス相(AB_2)、殊にA-原子とB-原子との半径比が

$$r_A/r_B = 1.225$$

であるもの、例えば HgCu_2 タイプまたは HgZn_2 、 HgNi_2 タイプのラーベス相をベースとする硬質粒子を機能層のプラズマ溶射のための粉末材料への混入物として用いる請求項23に記載の方法。

26. 硬い接着層が、プラズマ溶射によって支持層の被覆すべき表面に一つまたは複数の微細粒子層として粗い下地の状態の状態で焼結する請求項15~25の何れか一つに記載の方法。

27. 最初に硬い接着層を、機能層で被覆すべき支持層に空気プラズマ溶射によって設け、その際に支持層を $25 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の僅かな深さで溶融しそしてこの場合に冷却を $10^3 \text{ K/s} \sim 10^4 \text{ K/s}$ の冷却速度で行う請求項15~25の何れか一つに記載の方法。

28. 互いにおよび/または支持層の金属成分とおよび/または後で適用される機能層の金属成分と発熱反応する金属成分を含有する接着層が設けられ請求項26または27に記載の方法。

29. 一種類以上の以下の物質より成る接着層を適用する:

モリブデン、ニッケル/アルミニウム合金、ニッ

明細書

積層材料または積層加工物およびその製造方法

本発明は、例えば固体分散層として少なくとも一種類の溶融可能な成分と、少なくとも固体の状態でマトリックスの材料中に溶解しないかまたは存在する量より僅かしか溶解していない分散要素とを含有するマトリックスを含むかまたは、互いに溶解しないかまたは存在する量より少なくしか溶解しない成分の、実質学的目的に使用することができる他の混合物より成る、固体支持層の表面に取り付けた機能層、特に摩擦軸受層を持つ積層材料または積層加工物に関する。本発明はかかる積層材料または積層加工物を製造する方法にも関する。

この種の従来公知のあらゆる積層材料または積層加工物としては固体分散層として形成された、比較的粗い組織の機能層を有している。かかる粗い組織はしかし摩擦学的目的にかゝる積層材料または積層加工物を用いる場合に灰山の短所および欠点を有している。特に、これらの公知の積層材料または積層加工物の場合には、支持層に機能層を結合させることに問題がある。確かにドイツ特許出願公開第2,656,203号明細書からは、摩擦学的目的に使用できる積層材料を、分散する傾向のある分散合金、特にAlSn-分散合金、を焼結骨格によって形成される粗

い下地の上に熱力学的に固めることによって形成することが公知である。このドイツ特許出願公開明細書の場合に意図されている様に焼結骨格と分散合金との相互噛み合わせが部分的な溶接のもとで引き起こすべき場合には、焼結骨格が比較的厚く形成されている必要がある。これは比較的薄い厚さの機能層を形成する場合に通じていない。

しかしながら公知のAlSi₉-二層複合体系摩擦軸受の耐磨耗性および耐蝕性は、上記の知見ゆえに評価されているが、耐久性はあらゆる箇所の場合に十分でない。

スパックリングされた(陰極スパックリング)AlSi₉-摩擦層を持つ三層軸受を開発する為に、これらの事情が考慮されてきた。この方法で得られる層は極めて微細なSi₃N₄分布および高い強度を有している。AlSi₉-合金の耐磨耗性および耐蝕性を持つ鋼鉄・鉛青銅・軸受の高い負荷許容性の為にスパックリングされたAlSi₉-摩擦層を持つこの公知の摩擦軸受の場合には、確かに有利に結合しているため、使用中のこの種の摩擦軸受は良好であると実証されている。しかし製造コストが非常に高い。

それ故に本発明の課題は、高い負荷許容性と高い耐磨耗性および耐蝕性との有利な組合せが同様に達成される新しい種類の製造の積層材料または積層加工物、特に摩擦軸受を提供し、しかもこの新設な積

層材料またはこの新しい種類の積層加工物が、スパックリングされた機能層を持つ積層材料または積層加工物よりもコスト的に非常に有利に製造でき、その結果このような高い適切な性質を持つ積層材料または積層加工物を大規模生産においてもコスト的に有利に製造できるべきである。

この課題は、本発明の積層材料または本発明の積層加工物の場合に、溶融可能なマトリックス成分および該マトリックス中に溶解しないかまたは存在する量より少ない量しか溶解しない分散成分を含有する微細な粉末から空気プラズマ溶射によって形成される機能層をマトリックスを持つ固分散層として形成し、該マトリックス中に分散要素が、マトリックス材料に溶解しない成分より成る固分散分布した粒子として分布しておりそして上記機能層が支持層の表面に直接的にまたは薄い接着層を介して結合しており、その際支持層が機能層との境界領域で約25 μm ~ 約300 μm の僅かな厚さで、固質された組織にて形成されていることによって解決される。

本発明によれば、一方においては、機能層のマトリックスの内部に分散要素を非常に微細に分布させることができるので、そうして作製された機能層はその性質、特にその耐磨耗性および耐蝕性に関してスパックリングされた滑動層にほぼ等しい。もう一方では機能層と支持層あるいは支持層と機能層と

の間にあるいは設けられた接着層との本質的に改善された結合が達成される。支持層の表面領域において溶融および急激な冷却によって引き起こされる組織変化は、結果として、かゝる組織調整によって基盤材料の耐久性が向上しそしてそれ共に機能層の為の支持効果が改善されるという更に特別な長所ももたらす。機能層あるいは滑動層の摩耗の後でも依然として、その微細な組織の為に支持層の自由表面での腐食性の低下が達成される。更に支持層もその固質された組織を持つ表面領域で、元の組織を持つ支持層のあるものよりも著しく改善された摩擦特性あるいは緊急運転特性を達成し得る。

本発明の特に有利な実施形態においては、支持層は金属より成り且つ支持層の金属に不溶であるかまたは存在する量より僅かな量しか溶解しない成分を含有しており、該成分は機能層との境界領域で支持層の金属中に、支持層の他の部分よりも非常に細かい分布状態で導入されている。特に、本発明のかゝる特別の実施形態の場合には、金属マトリックスと導入された溶融可能な分散成分とを持つ分散合金より成る支持層は、機能層に対しての支持層の境界領域において、分散合金のマトリックス中に微細分散分布状態で凍結されている。この場合、支持層は特別な場合40重量%まで、好ましくは15重量% ~ 30重量%の鉛含有量の誘導されたまたは焼結された鉛青

銅より成り得る。従来、鉛青銅は約25重量%の鉛割合しか誘導めっきされていない。30重量%以上の割合の鉛を含有する鉛青銅複合材料は、粉末冶金法および焼結法で製造できる。本発明によれば、誘導めっきされた鉛青銅材料の場合でも焼結された鉛青銅材料の場合でも本質的に改善された滑動特性あるいは緊急運転特性が滑動層に向かい合った表面領域において、滑動層を設けるのと一緒に支持層の表面領域の組織を調整することによって調整できる。

本発明の範囲において、機能層は、マトリックスが以下の金属成分の少なくとも一種類:

アルミニウム、銅、亜鉛を有し

そして分散要素が以下の成分の少なくとも一種類:

鉛、銅、インジウム、ビスマス、モリブデン、二硫化モリブデン(好ましくは、金属で被覆された粒子の状態のもの)、窒化硼素、炭素(好ましくは金属、例えばニッケル、銅またはアルミニウムで被覆されたグラファイト粒子の状態)、摩擦学的目的で使用できる合成樹脂、例えばポリエステル、PIPE、PEK、PEEKを有する分散層として形成することができる。

上記の物質群から選択することによって集められる物質の組合せの場合には、分散要素の非常に細かい分散分布が高い硬度まで達成されることは驚くべきことである。所望の滑動層硬度は、プラズマ溶射によって設けられる機能層の冷却速度が40 ° K/s ~ 10³

K/s の間に調節される場合には、60HV~80HVに同時に調節される。要求される冷却速度は、粉末フラクション、粉末およびプロセスガス、プロセスガス混合物の物質流、溶射循環順序(Spritzzyklenfolge)および機能層の厚さを適当に決めることによって基体支持体の厚さおよび材料の構成に意図的に適応させる。

機能層の接合を改善する為に、支持層と機能層との間に、互いにおよび/または支持層の金属成分とおよび/または機能層の金属成分と発熱反応し得る金属成分を含有する薄い接着層を設けることができる。この目的の為に、例えば接着層が以下の成分の一種以上を含有するのが有利である：モリブデン、ニッケル/アルミニウム合金、ニッケル/アルミニウム、ニッケル/クロム合金、ニッケル/銅合金、純粋アルミニウム、アルミニウム合金、例えばAlSi18。この場合、接着層は、支持層の機能層を設ける側に空気プラズマ溶射によって緊密な層として設けることができる。接着層を、支持層の機能層を設ける側に一つまたは複数の微細粒子層として粗い下地の種類の状態で焼結することも考えられる。

摩擦学的要素を製造する為に本発明を用いるのが特に有利である。この場合、支持層は三層摩擦軸受の中間層としてその一方の側で基体の上、例えばスチール製裏側物質に設けることができ、そして

させて、支持層の金属がその表面領域において約25 μm ~ 約300 μm の深さでプラズマ火炎によって溶解されるように調節しそしてこれを維持し、その際プラズマ溶射の直後に冷却を、溶射層および溶射した支持層の領域において、支持層、接着層および生じる機能層並びにその反対側の結合領域の収縮性を考慮してなお許容される有効な 10^3 K/s ~ 10^4 K/s 、殊に 10^3 K/s ~ $5 \times 10^4 \text{ K/s}$ の早く冷却速度を用いて行う。機能層をプラズマ溶射する際に用いる、支持層の薄い表面領域が溶射するのに充分なエネルギーは、特に支持層と機能層との間に薄い接着層が設けられている場合に、支持層と機能層との間に最適な結合を保証する。支持層の溶射した表面並びに生じた機能層をプラズマ溶射の直後に急冷することによって、マトリックス中の分散要素の微細分散分布および分散要素を含有するマトリックスのこの状態での凍結がもたらされる。更に、発熱反応によって生じる結合領域の化学的、および疑似化学的化合物は、急速に開始される有効な冷却によって抑制され、その結果拡散結合領域の非常に狭いメッシュのネットが生じる。

機能層は、本発明の範囲においては、溶射可能なマトリックス成分およびマトリックス中に分散する、該マトリックス材料中に不溶性であるかまたは存在する量より僅かな量しか溶解しない成分を含有する

一方の側に滑動層または回転層として形成された機能層を担持していてもよい。この場合、特に有利な使用形態としては、中間層として形成された支持層の一部が鉛青銅、鉛錫青銅または錫青銅より成りそして滑動層または回転層として形成された機能層がアルミニウム/鉛またはアルミニウム/錫を基盤とする分散合金より成り、その際機能層が約10 μm ~ 100 μm 、殊に15 μm ~ 50 μm の厚さを有している場合がある。

本発明の積層材料あるいは本発明の積層加工物を製造する為には、金属の分散合金より成る機能層または摩擦学的目的に使用できる他の組織を持つ機能層を微細粉末材料から空気プラズマ溶射によって形成する方法から出発する。しかしながらドイツ特許出願公開第2,656,203号明細書から既に公知のこの種の方法は、本発明の積層材料または積層加工物の製造に使用できず、特に支持層自体が不均一組織を例えば分散合金層として有している場合に使用できない。それ故に本発明の方法の場合には、分散合金としてのまたは摩擦学的目的に使用できる他の組織を持つ機能層を空気プラズマ溶射にて直接的に支持層の表面にまたは予め形成された薄い接着層の上に設け、その際にプラズマ溶射の間、被覆すべき表面からのプラズマ火炎の距離を、使用できる装置能力およびそれぞれの加工される粉末材料の種類と対応

粉末混合物から形成することができる。本発明の方法においては、その代わりにまたは追加的に機能層を、有機結合剤を用いてまたは用いずに凝集した粉末(マイクロペレット)から空気プラズマ溶射によって形成することもできる。この場合には、この凝集した粉末を溶射可能なマトリックス成分およびマトリックス中に分散すべき、該マトリックス材料中に溶解しないかまたは存在する量より僅かしか溶解しない成分を含有しているべきである。利用される粉末混合物または粉末凝集物は追加的物質で被覆された粉末粒子を含有していてもよい。かかる被覆は例えば粉末粒子に接着剤によって塗布され得る。導入すべき粉末はプラズマ火炎の唯一の場所に供給してもよい。しかしながら、種々の粉末を同時に導入し且つ場合によってはプラズマ火炎に別々の場所に供給することも可能である。

マトリックス中に分布さるべき分散成分に加えて、約10 μm ~ 200 μm の大きさの硬い粒子も機能層中に導入してもよい。導入する硬い粒子は、本発明の方法では、同様にプラズマ火炎中に供給するのが有利である。この目的の為に、TiC、WC、ガラス粉末、Si₃N₄、SiC、Al₂O₃より成る群の内の一種類以上より成る硬い粒子が適している。これの代わりにまたは追加的に、ラーベス(Laves)相(AB₂)、殊にNi₃Cu₂タイプまたはNi₃Zn₂、Ni₃Ni₂タイプをベ

ースとする硬い粒子も通し、但し、A-原子とB-原子との半径比は、

$$r_a / r_b = 1.225$$

である。

プラズマ火災中への硬い粒子の導入の代わりにまたはそれに加えて、機能層中に導入される硬い粒子も反応性プラズマ溶射によって、即ちプラズマ溶射の間に化学的または擬化学的反應を行うことによって作ってもよい。機能層を形成する為に用いる粉末材料が、硬い酸化物粒子および/または硬い窒化物粒子を形成し得る成分を含有する場合には、プラズマ溶射の際に保持される物質残およびプラズマガスの組成を、上記成分と雰囲気中の空気、即ち空気中窒素および/または空気中酸素、との化学反応または擬化学的反應の予め決められた範囲に合わせる事ができる。しかしながら空気プラズマ溶射の間に硬い粒子を造る為に、硬い化学的化合物または擬化学的化合物を含む粉末材料をガス状反応物質を生じる成分と一緒に使用する場合には、プラズマ火災を生じるのに用いたプロセスガスに、かゝるガス状反応物質をプラズマ溶射の際に維持される物質残に一致する予め決められた量で投入することも可能である。

本発明の範囲において、機能層は粉末混合物から空気プラズマ溶射によって形成することができ、該

粉末混合物は、金属、即ちアルミニウム、銅、亜鉛、銀の少なくとも一種類より成る金属マトリックスと以下の成分、即ち鉛、錫、インジウム、ビスマス、ニッケル、銅、マンガン、珪素、炭素(好ましくは金属、例えばニッケル、銅またはアルミニウムで被覆されたグラファイト粒子の状態)、二硫化モリブデン(特に金属で被覆されたもの)、窒化炭素、合成樹脂、例えばポリエステル、PTFE、PEK、PEEKの少なくとも一種類の分散成分とを含有する分散合金より成る溶融可能なマトリックス成分を、鉄を含有する支持層、既に冷硬したスチールより成る支持層の上に空気プラズマ溶射によって適用することができ、その際に冷却を 10^3 K/s \sim 5×10^4 K/s の冷却速度で行う。

支持層と機能層との間に薄い接着層が要求されるかまたは必要とされる場合には、空気プラズマ溶射によって被覆すべき支持層表面に一つまたは複数の微細粒子層としての粗い下地の種類の膜層を焼結させることができる。しかしながら薄い接着層を、粗い接着層を形成する必要はない。他の方法で設けた接着層、例えばノッキによって設けた接着層または特に、機能層を被覆すべき支持層表面に空気プラズマ溶射によって設けられた接着層も通しており、後者の場合には支持層を25 μ m \sim 300 μ m の僅かな深さで溶融しそしてこの場合に冷却を 10^3 K/s \sim 10^4 K/s

の冷却速度を維持しながら行う。

全ての場合に、互いにおよび/または後から設けられる機能層の金属成分と発熱反応し得る金属成分を含有する接着層を設けることができる。この目的の為に、以下の物質の一種類以上より成る接着層が通している：モリブデン、ニッケル/アルミニウム合金、ニッケル/クロム合金、ニッケル/銅合金、純粋アルミニウム、アルミニウム合金、例えば11818。

化学的または擬化学的種類の発熱反応を所望の速く制限的に進行させそして機能層の分散物中に微細組織を形成するよう制御する為には、空気プラズマ溶射による被覆の間および/またはその直後に効果的な冷却を実施するのが有利である。これは、積層材料または積層加工物の支持層が熱伝導的に接触する冷却ロールによって行うことができる。支持層が被覆されていない側で液体、または気体冷却媒体と接触する場合には、更に強い冷却が達成できる。加えて、新たに形成される機能層の上に更に気体状冷却媒体を供給してもよい。

本発明の実施例を以下に図面によって更に詳細に説明する。

第1図：本発明積層材料の最初の実施形態の研究部分断面図

第2図：本発明積層材料の二番目の実施形態の研究

部分断面図

第3図：本発明の方法の最初の実施形態の概略図、

第4図：本発明の方法の二番目の実施形態の概略図。

第1図の例では、厚さ学的要素、特に厚さ軸受を作製する為の積層材料10を意図している。これに相応して、積層材料10から製造される厚さ軸受のスチール性基座部の加工後に形成する冷硬スチールより成る支持層11を有している。支持層11の上には良好な緊急運転特性を示す厚さ軸受材料より成る緊密な層17があり、この実施例では層17は10重量%の鉛、10重量%の錫および残量の銅より成る鉛錫青銅より成る。この鉛錫青銅層17は、支持層の上に設けられた機能層12の為の支持層の一部である。機能層12は、図示した例では、例えば15重量%の鉛含有量のアルミニウム/鉛分散合金より成る。これに相応して、機能層はアルミニウムより成るマトリックス13をそしてこのマトリックス中には微細分布した状態で鉛粒子14を含有している。この構成の場合には機能層12は約50HVの硬度を有している。

機能層12の下に、調整された組織を持つ鉛錫青銅層17の表面領域18が形成されている。鉛錫青銅層17の残りの部分にはデントライト組織を持つのに、上記表面領域18には銅マトリックス中に鉛、および錫粒子が分散した微細分散分布が形成されている。

表面領域18は、機能層12を空気プラズマ溶射によ

って設ける際に鉛錫を表面領域18に相当する深さ、即ち約50 μ mの深さで、プラズマ火炎によって、相対的な移送と共に移動する非常に小さい領域で溶融しそしてその際に生じる小さな溶融層を機能層12を設けた直後にこの領域において機能層12の設けられた部分と一緒に非常に急速に冷却することによって形成される。これによって表面領域18の鉛錫膏網は網マトリックス中に鉛および錫が微細分散分布した状態で凍結される。同様に鉛粒子は、鉛が溶融してより大きな鉛粒子と成る前に、機能層12のマトリックス13中に微細分散状態で凍結される。

表面領域18と機能層12との間の結合領域16には、機能層12の成分を含有する微細な粉末材料の粒子が空気プラズマ溶射する際に鉛錫膏網層17の表面領域に生じた局所的溶融槽中に動力学的エネルギーにて導入されるので、アルミニウム、鉛、錫および銅の混合分散物が存在する。このことから、鉛錫膏網層17の表面領域18への機能層12の特に有効な耐久性のある結合が生じる。スチールと鉛錫膏網層17との間の支持層の中にある二番目の結合領域19には、鉛錫膏網層17の製造の際にスチール裏側部に生じる拡散結合がある。この拡散結合を得るのに重要なのは、鉛錫膏網層17中に第1図に見られるデントライト組織が生じたとしても、スチール/鉛錫膏網、複合体を製造する際にスチールを充分に加熱することおよ

び相応してゆっくり冷却することである。網マトリックス中に鉛および錫の分散分布を持つ表面領域18を後から形成することによって、鉛錫膏網層17の残りの部分でのデントライト組織の欠点が実質的に相殺される。改善された摩擦軸受特性に加えておよび改された固溶性に加えて、機能層11の直ぐ下に生じた、網マトリックス中に鉛および錫の分散分布を持つ表面領域が上記の改善された結合を持つ機能層のための改善された蓋盤も提供する。

第2図の例でも同様に、摩擦学的要素、特に摩擦軸受の製造を意図する積層材料10が問題になっている。この例では、積層材料10は、スチール裏側部21と鉛錫膏網層27によって形成された支持層11の間に、この例ではニッケル銅合金より成る接着層22を有している。しかしながらこの接着層は、モリブデン、ニッケル/アルミニウム合金、ニッケルアルミニウム、ニッケル/クロム合金、純粋アルミニウムまたはアルミニウム合金、例えばAISI8より成り得る。この接着層22は空気プラズマ溶射によって鉛錫膏網層27の自由表面に適用される。この場合、プラズマ火炎トーチは、鉛錫膏網層27が約50 μ mの深さで局所的に、即ち正に接着層22が直接的に生じるその場所で溶融するように調節する。この場合には、接着層22のみに利用される微細な粉末材料の粒子の大部分を鉛錫膏網層の表面領域18中の局所的溶融槽中に動

力学的に導入し、その結果接着層22と鉛錫膏網層27との間の非常に固い結合が生じる。鉛錫膏網層27の表面領域を、設けられる接着層22と一緒に非常に急速に冷却すると、鉛錫膏網層はもはやデントライト組織に戻ることもできず、網マトリックス中に鉛粒子が微細分散分布した状態で凍結される。

鉛錫膏網層27自体はスチール裏側部21の上に製造することによって設けそして慣用の製造法の場合と同様に鋼結晶とスチールとの拡散結合を持つ。

接着層22の上に機能層12を空気プラズマ溶射によって設ける。この方法の場合には、プラズマ火炎トーチを、接着層22の表面がニッケル銅合金の融点の近くまで加熱されるように調節する。それ故に接着層22と機能層12との間の結合領域23に、ニッケル/銅合金と機能層12のマトリックス13のアルミニウムとの間に強い拡散結合が生じる。

第2図の実施例では、機能層12はマトリックス13中に微細分散した鉛粒子の他に追加的に導入された硬い粒子15がラベス層の状態で含有している。この硬い粒子15は約20 μ m~30 μ mの大きさを有し且つウイスカの状態である。このような構成によって機能層は約75HVの硬度に調整できた。

第3図は第1および2図に示した積層材料10の別の製造法の概略図を示している。この変法によれば、スチール裏側部21および緊密な鉛錫膏網層17または

鉛錫膏網層27を持つ複合体30は、プラズマ火炎トーチ32の所の支持ロール31の上を、スチール裏側部21が支持ロール31の上を送り進められそして鉛錫膏網層27あるいは鉛錫膏網層17がプラズマ火炎トーチ32の方に向けられる。プラズマ火炎トーチ32の方を向いている複合体30の一部分に被覆層33が形成される。矢印34によって示される複合体帯状物30の移送方向に冷却領域35が直結されている。この冷却領域35では被覆されていない側を持つ複合体帯状物が冷却用ケース36の所に送り進められ、その中で冷却ガス、例えば二酸化炭素、場合によってはドライアイスとの混合物の噴射物37または冷却液、例えば水または油の噴射物が複合体帯状物30の非被覆面に向けられる。空間的配置は、スチール裏側部30がプラズマ火炎トーチ32の下方を水平に送り進められそしてその際に表面が被覆され、一方冷却ケース36が複合体帯状物30の下側に向き合っている。冷却効果を向上しそして冷却液を捕集する為に、図示した例においては冷却ケースが、複合体帯状物30の下側に向けて延びた帯び状の外周壁部分38で周りを囲むように形成されている。

プラズマ火炎トーチ32の複合体帯状物30からの距離39は、調節でき、図に示した例においては、プラズマ火炎トーチ32の方を向いている複合体帯状物30の鉛錫膏網表面または鉛錫膏網表面をプラズマ火炎45

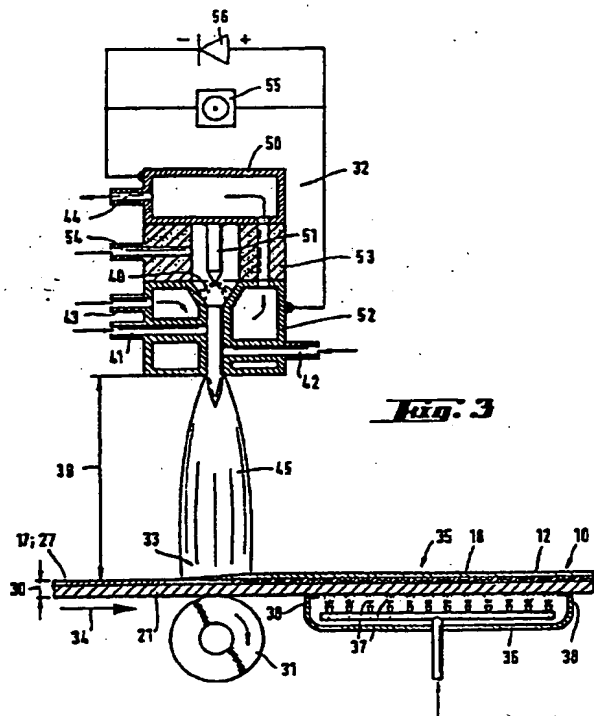


Fig. 3

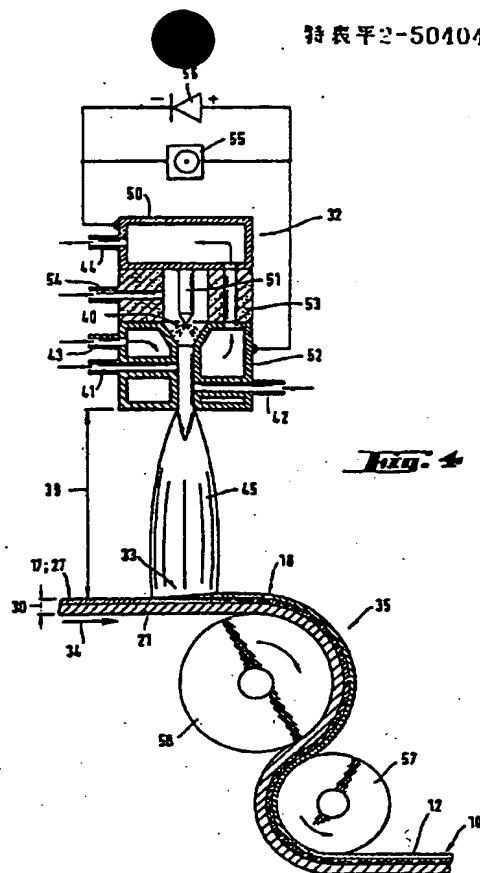


Fig. 4

国际调查报告

International Application No. **PCT/JP 89/00220**

Int.Cl.⁴ **C 23 C 4/12, F 16 C 33/14**

Int.Cl.⁴ **C 23 C, F 16 C**

Int. B. 2615022 (AEPHO HOLDINGS - INDUSTRIES) 21 July 1977

23 August 1989 (23.08.89) 27 September 1989 (27.09.89)

European Patent Office

国际调查报告

DE 290220
SA 27871

This means that the patent family members existing in the patent document cited in the above-mentioned international search report. The document are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/01/88. The European Patent Office is in no way liable for these patent numbers which are merely given for the purpose of information.

Patent number cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US-A- 2998322		None	
WO-A- 8800251	14-01-88	DE-A- 3621184	07-01-88
		DE-A- 3790333	25-08-88
		EP-A- 0270670	15-06-88
		JP-T- 1500763	16-03-89
FR-A- 1451074		None	
DE-B- 2615022	21-07-77	AT-B- 348300	12-02-79
		CH-A- 617105	18-05-80
		FR-A, B 2247311	04-11-77
		GB-A- 1515047	14-06-78

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

第1頁の続き

②発明者

ウエークネル・カルル・ハイン
ツ

ドイツ連邦共和国、デー - 6208 パート、シュウアルバッハ、ハム
ステルウエーク、10